

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-022434

(43)Date of publication of application : 22.01.2004

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

C09K 11/06

H05B 33/10

(21)Application number : 2002-178174

(71)Applicant : VICTOR CO OF JAPAN LTD

(22)Date of filing : 19.06.2002

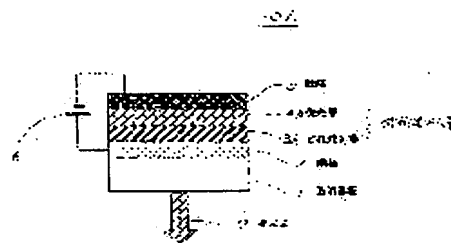
(72)Inventor : TADA MIGAKU

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element having a luminescent layer with excellent emission efficiency and durability, and easy to manufacture.

SOLUTION: This organic electroluminescent element is composed by sequentially stacking, on a substrate 1, a positive electrode 2, an organic electroluminescent layer 8A having at least the luminescent layer 4A, and a negative electrode 5. The luminescent layer 4A is formed with: a polymer luminescent material; a low-molecular-weight luminescent material containing a phenylcarbazole group and having a second emission wavelength different from a first emission wavelength of the polymer luminescent material; and a low-molecular-weight luminescent material having a third emission wavelength longer than the first and second emission wavelengths.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-22434

(P2004-22434A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H05B 33/14

C09K 11/06

H05B 33/10

F I

H05B 33/14

C09K 11/06

C09K 11/06

H05B 33/10

B

645

680

テーマコード(参考)

3K007

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願2002-178174 (P2002-178174)

(22) 出願日

平成14年6月19日(2002.6.19)

(71) 出願人 000004329

日本ビクター株式会社

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地

(72) 発明者 多田 琢

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地

日本ビクター株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB18 DB03 FA01

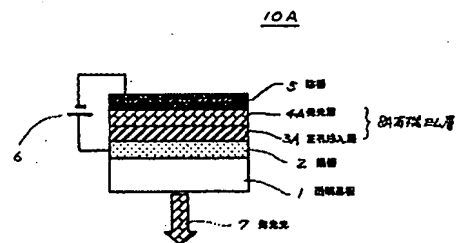
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネセンス素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発光効率が良好であると共に耐久性の優れた、製造の容易な発光層を有する有機エレクトロルミネセンス素子を提供する。

【解決手段】 基板1上に、陽極2と、少なくとも発光層4Aを有する有機エレクトロルミネセンス層8Aと、陰極5とを順次積層した有機エレクトロルミネセンス素子において、発光層4Aを高分子発光材料と、前記高分子発光材料の第1の発光波長とは異なる第2の発光波長を有するフェニルカルバゾール基を含有する低分子発光材料と、前記第1及び第2の発光波長より長波長である第3の発光波長を有する低分子発光材料とから構成した。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

基板上に、第 1 の電極と、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネセンス層と、第 2 の電極とを順次積層した、有機エレクトロルミネセンス素子において、前記発光層を高分子発光材料と、前記高分子発光材料の第 1 の発光波長とは異なる第 2 の発光波長を有するフェニルカルバゾール基を含有する第 1 の低分子発光材料と、前記第 1 及び第 2 の発光波長より長波長である第 3 の発光波長を有する第 2 の低分子発光材料とから構成したことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

**【請求項 2】**

第 1 の基板上に逆テーパーパターンを有するフォトレジスト層を形成する工程と、  
前記逆テーパー状パターンから露出した前記第 1 の基板上に色素部を形成する工程と、  
第 2 の基板上に画素電極、発光層を順次形成する工程と、  
前記フォトレジスト層側を前記発光層側に対向させて、前記第 1 の基板を前記第 2 の基板上に載置した後、密着する工程と、  
密着した前記第 1 の基板及び前記第 2 の基板を加熱して、前記画素電極に対応する前記発光層中に前記色素部を拡散して、色素層を形成する工程と、  
前記第 1 の基板を前記第 2 の基板上から離間させた後、前記色素層上に共通電極を形成する工程と、  
からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は有機エレクトロルミネセンス素子及びその製造方法に係り、特に、有機エレクトロルミネセンス発光層を、主に発光性高分子材料より構成し、この発光層に複数の発光性低分子材料を含有させて、低電圧駆動においても、高効率発光を可能とする発光層を有する有機エレクトロルミネセンス素子、及びその発光層の微細パターンニングに好適な有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

有機エレクトロルミネセンス素子（以下、単に有機 EL 素子ともいう）は、高速応答性を有し、視野角依存性の無い自発光を、低消費電力で発光する表示素子として、期待され、次世代のディスプレイ等への応用が検討されている。  
車載オーディオ用表示パネルとしては、モノカラーを部分的に組み合わせたエリアカラー方式の有機 EL 素子が実用化されている。携帯電話用には、RGB の微細素子（サブピクセル）をそれぞれマスク蒸着法によりパターンニング形成したカラー表示有機 EL 素子が実用化されている。

**【0003】**

赤、緑、青（RGB）に対応した表示素子を組み合わせればフルカラー表示も可能であることから、低電圧で駆動して高輝度の発光が可能な高性能有機 EL 素子についての検討が種々なされている。

図 2 は、Tang らの報告（Applied Physics Letters, 51 (12), 913-915 (1987)）に示されるような有機 EL 素子の基本構成を示す概略断面図である。

同図に示すように、有機 EL 素子 10 は、透明基板 1 上に、それぞれ所定形状の陽極 2、有機エレクトロルミネセンス層（以下、単に有機 EL 層ともいう）8、陰極 5 を順次積層したものより構成されている。

**【0004】**

基板 1 は例えばガラスから構成される。

陽極 2 は、大きな仕事関数を有し透明な物質、例えばインジウムスズ酸化物（Indium-Tin Oxide：以下、単に ITO ともいう）から構成される。

10

20

30

40

50

有機EL層8は、例えば正孔輸送層3及び発光層4から構成される。なお、有機EL層8には、単一の層よりなる単層型や、複数の異なる材料を電荷注入性、電荷輸送性、発光性等の機能別に積層した積層型等、いろいろの構成がある。

#### 【0005】

正孔輸送層3の例としては、アリアルアミン化合物がある。

発光層4を構成する有機材料としては、蛍光性を有する共役および非共役高分子材料から低分子材料、金属錯体さらには燐光発光性を有し非常に高効率で発光する重金属錯体まで幅広く使用される。これらの形成法は、材料により、溶液からの塗布等の湿式法又は真空蒸着などの乾式法とかが選択される。電子輸送性の発光層4の例としては、トリス(8-キノリナート)アルミニウム有機金属錯体(以下、単にAlq3ともいう)がある。

#### 【0006】

陰極5としては、例えばアルミニウム-マグネシウム合金からなる金属電極が形成される。

陽極2と陰極5との間に電源6により所定の電圧を印加すると、陽極2から注入された正孔は正孔輸送層3を通して発光層4に注入され、一方、陰極5から注入された電子は発光層4中を移動し、電子と正孔が発光層4中で結合して、発光光7を放出する。

この発光光7は透明な陽極2と透明基板1を通して、外部に取り出される。このときの発光色は、発光層4の発光色に依存し、単色発光であり、Alq3の場合には、緑色発光である。

発光色は、発光層4にドーピングされる色素によって選択される。

また、最近では緑色燐光発光性のIr錯体fac-tris(2-フェニルピリジン)イリジウムIr(ppy)3を用いた高効率な発光素子がBaldoらにより報告されている(Applied Physics Letters, 74(1), 4-6(1999))。そこでは、発光材料のホスト材料としてN-フェニルカルバゾールを有する低分子化合物4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニル(CBP)が使用されている。

この燐光発光材料Ir(ppy)3を高分子発光層中に分散した素子は、Yangらにより報告されており(Japanese Journal of Applied Physics, 39, L828-L829(2000))、電子輸送層をオキサジアゾール化合物で真空成膜したタイプの素子で低分子素子と同様な高効率素子が得られている。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、発光光を外部に取り出しフルカラーディスプレイとするには、赤、緑、青色発光(RGB)の三種の微細な素子(サブピクセル)を組み合わせて一つの画素(ピクセル)を構成する必要がある。

#### 【0008】

発光層4として低分子材料を用いる場合には、発光層4の形成は乾式法例えば蒸着法により行われる。ここでは、フォトリソグラフィ技術を用いることが出来ないので、マスクを用いた蒸着法になる。微細なピクセル形状の蒸着マスクを、発光層4を形成する基板1上に配置して、基板1とは非接触かつ隙間が出来ないように、高精度(サブピクセルのサイズ)に移動、位置決めすることが必要である。しかし、高精細表示を可能にするため、画素の面積(サイズ)が微細化すれば、これらを実現することは極めて困難となり、生産性の低下は免れないという問題がある。

#### 【0009】

一方、発光層4として、高分子材料を用いる場合は、発光層4の形成は湿式法により行われる。湿式法で発光層4を形成するのは比較的容易である。しかし、高分子材料は、正孔輸送性を示すものが多く、単層の発光層4では十分な特性を確保できない。そのため、電子輸送性を示す低分子材料の層と組み合わせて2層にする構成が必要となるが、蒸着法と湿式法で2層を構成するのは、容易でない。また、発光層4の上に、電子輸送性を示す高分子材料の層を湿式法で形成するのは困難であるという問題がある。

#### 【0010】

10

20

30

40

50

これに対して、正孔輸送性を有する高分子材料からなる単層の発光層を形成しておき、この発光層中に電子輸送性を有する低分子材料及び／又は正孔輸送性を有する低分子材料を分散・添加する方式が森らにより提案されている（第38回応用物理学関係連合講演会予稿集，1086（1991））。発光色に対応して、これら発光材料（以下、色素ともいう）である低分子材料を選択することによって、青、緑、赤色のサブピクセルを形成して、フルカラーに対応しようとするものである。

#### 【0011】

ここで、電子輸送性を示す材料としては、オキサジアゾール化合物やトリアゾール化合物が知られている。しかし、これらの材料は、電子輸送性が高いので、発光効率を向上することが出来るが、それ自身が再結合サイトになり易く、高分子材料とは寿命の短いエキサイプレックスを形成し易く、耐久性が得られないという問題があった。

#### 【0012】

一方、色素を添加する方法として、特開平7-235378号公報にはインクジェット法、印刷法等が開示されている。それに対し、本願出願人は、微細化に適した方法を特開2001-313166号公報において提案した。

この方法で一層のサブピクセルの微細化を行うと、サブピクセル間にサブミクロンの重なりが発生するという問題があり、この改善が求められていた。

#### 【0013】

そこで本発明は、上記の問題を解決して、第1の目的として、発光効率が良好であると共に耐久性の優れた、製造の容易な発光層を有する有機エレクトロルミネセンス素子を提供するものであり、第2の目的として、その発光層の微細な画素パターンを生産性良く形成する有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法を提供するものである。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための手段として、第1の発明は、基板上に、第1の電極と、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネセンス層と、第2の電極とを順次積層した、有機エレクトロルミネセンス素子において、前記発光層を高分子発光材料と、前記高分子発光材料の第1の発光波長とは異なる第2の発光波長を有するフェニルカルバゾール基を含有する第1の低分子発光材料と、前記第1及び第2の発光波長より長波長である第3の発光波長を有する第2の低分子発光材料とから構成したことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子である。また、第2の発明は、第1の基板上に逆テーパーパターンを有するフォトレジスト層を形成する工程と、前記逆テーパー状パターンから露出した前記第1の基板上に色素部を形成する工程と、第2の基板上に画素電極、発光層を順次形成する工程と、前記フォトレジスト層側を前記発光層側に対向させて、前記第1の基板を前記第2の基板上に載置した後、密着する工程と、密着した前記第1の基板及び前記第2の基板を加熱して、前記画素電極に対応する前記発光層中に前記色素部を拡散して、色素層を形成する工程と、前記第1の基板を前記第2の基板上から離間させた後、前記色素層上に共通電極を形成する工程と、からなることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法である。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態につき、好ましい実施例により、図面を参照して説明する。なお、参照符号については、説明の簡便のため、同一の構成要素には同一の参照符号を付し、その説明を省略してある。

図1は、本発明の有機EL素子の一実施例の基本構成を示す概略断面図である。

本発明の有機エレクトロルミネセンス素子10Aは、透明基板1上に、透明な陽極2と、少なくとも発光層4Aを有する有機エレクトロルミネセンス層8Aと、陰極5とを順次積層した有機エレクトロルミネセンス素子において、前記発光層4Aを高分子発光材料と、前記高分子発光材料の第1の発光波長とは異なる第2の発光波長を有するフェニルカルバゾール基を含有する低分子発光材料と、前記第1及び第2の発光波長より長波長である第

3の発光波長を有する低分子発光材料とから構成したものである。

【0016】

発光層4Aの主成分を構成する高分子材料としては、ポリフルオレン化合物、ポリフェニレンビニレン化合物、ポリチオフェン化合物、ポリビニルカルバゾール化合物、ポリビニルフェニルカルバゾール化合物、ポリフェニルカルバゾール化合物、ポリビフェニルカルバゾール化合物、ポリターフェニルカルバゾール化合物、ポリカーボネート化合物、ポリアセチレン化合物等のポリマーを用いることが出来る。また、これらのポリマーと、電荷注入機能、電荷輸送機能、色度改善機能を持たせた分子団とのコポリマーを用いることができる。

【0017】

これらの高分子材料に拡散する色素(後述する低分子材料)へのエネルギー移動をさせるために、高分子材料の発光波長は、青色領域から紫外領域間の短波長が望ましく、ピーク波長は490nm以下、エネルギーギャップを2.5eV以上にすることが望ましい。より好ましくは、エネルギーギャップを2.8eV以上にする。

【0018】

上述の高分子材料層の成膜には、通常の湿式法すなわちスピンコート法、キャスト法、ディップ法、スプレー法、ダイコート法、エクストルージョン法、ラングミュアープロジェクト法等を用いることが可能である。高分子材料層の厚みは5~200nmの範囲内であれば良く、好ましくは20~100nmの範囲内である。

【0019】

高分子材料層に電子輸送性材料を添加する。電子輸送材料は正孔輸送性の高い高分子材料にとっては、キャリア注入とそのバランスを保つのに必要不可欠なものである。しかしながら、オキサジアゾール化合物やトリアゾール化合物のように電子輸送性が高いものでは、発光効率は向上するが、それ自身が再結合サイトになりやすく、高分子材料と寿命の短いエキサイプレックスを形成しやすく耐久性が得られない、また分離凝集し易い。また、フェナントロリン化合物やバソクプロイン化合物は、その平面構造のために結晶化し易く、これらもまた耐久性が得られにくい。

【0020】

この場合は、やや電子輸送性が低くても正孔輸送性もあるようなバイポーラ性を有し酸化還元に対して安定な挙動を示すN-フェニルカルバゾール基を含有する低分子材料を添加することが好ましい。こうした化合物はビフェニル基、ターフェニル基の両端に結合したN-フェニルカルバゾールを有するものが望ましい。また、これらの材料は、その発光域が紫外~青域であるため、他の材料に励起エネルギーを伝え易い性質も有しており好適である。

【0021】

図3は、N-フェニルカルバゾール基を含有する低分子材料の一例の化学構造式である。同図に示すように、 $n=2$ でキャリア輸送性はバイポーラ性を有する。

$n=2$ のとき、N, N'-ジカルバゾール-ビフェニルである(発光波長 $\lambda_{max}=420$ nmである)。

次に、発光色を決める低分子発光材料としては、蛍光発光性色素、燐光発光性色素、及び有機金属錯体のうち、蛍光性および燐光性を有し、赤緑青色(RGB)を発色するものであれば使用可能である。

【0022】

赤色(以下、単にRともいう)の色素としては、ポルフィリン化合物、クロリン化合物、ペリレン化合物、ジシアノピラン化合物、スクアリリウム化合物、ジスチリル化合物、ユーロリジン化合物、クマリン化合物、有機金属錯体化合物等の色素を用いることが出来る。

また、緑色(以下、単にGともいう)の色素としては、クマリン化合物、キナクリドン化合物、キノリノール金属錯体化合物、有機金属錯体化合物等の色素を用いることが出来る。

10

20

30

40

50

また、青色（以下、単にBともいう）の色素としては、ジスチリルアリール化合物、ジアリールアミン化合物、トリアリールアミン化合物、テトラフェニルプタジエン、ペリレン、キノリノール金属錯体化合物、有機金属錯体化合物等の色素を用いることが出来る。

#### 【0023】

上述の有機金属錯体としては、中心金属が白金族から構成されるのが好ましく、Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Ptの中から選ばれる。配位子は、それぞれ中心金属に応じて2から6配位までの形をとる。配位する元素としては、C, O, N, S等がある。配位子は、キノリナート誘導体、ベンゾキノリナート誘導体、フェニルピリジナート誘導体、ベンゾチエニルピリジナート誘導体、ポルフィン誘導体等が知られており、中心金属と配位子との相互作用により異なる発光色の有機金属錯体が得られる。青色～赤色の発光材料を適宜選択すればよい。

#### 【0024】

金属有機錯体の例を図4に示す。

図4は、金属有機錯体からなる色素の化学構造式である。

図4の(a)は、 $M = Ir$ 、 $m = 3$ のとき、 $fac$ -トリス（2-フェニルピリジナート-N,  $C^2'$ ）イリジウムを示し、最大発光波長 $\lambda_{max}$ は510 nmである。

図4の(b)は、 $M = Ir$ 、 $n = 2$ のとき、ビス（2-（2'-ベンゾ[4, 5- $\alpha$ ]チエニル）ピリジナート-N,  $C^3'$ ）イリジウム（アセチルアセテート）を示し、最大発光波長 $\lambda_{max}$ は616 nmである。また、 $M = Pt$ 、 $n = 1$ のとき、ビス（2-（2'-ベンゾ[4, 5- $\alpha$ ]チエニル）ピリジナート-N,  $C^3'$ ）プラチナ（アセチルアセテート）を示し、最大発光波長 $\lambda_{max}$ は610 nmである。

#### 【0025】

図4の(c)は、 $M = Ir$ 、 $n = 2$ のとき、ビス（2-フェニルピリジナート-N,  $C^2'$ ）イリジウム（アセチルアセテート）を示し、最大発光波長 $\lambda_{max}$ は516 nmである。

図4の(d)は、 $M = Ir$ 、 $n = 2$ のとき、ビス（4, 6-ジフルオロフェニル）-ピリジナート-N,  $C^2'$ ）イリジウム（ピコリナート）を示し、最大発光波長 $\lambda_{max}$ は475 nmである。

ここで、有機EL層8Aとしては、主に高分子材料からなる発光層4Aが形成されるが、一層高効率な有機EL素子を形成するのに、必要に応じて、電極2, 5と発光層4A間に、電荷注入層あるいは電荷輸送層を設ける。

#### 【0026】

陽極2と発光層4A間には、ポリチオフェン化合物／ポリスチレンスルフォネート化合物の混合物、ポリアニン化合物あるいはフタロシアニン化合物等の正孔注入層や複数個のトリアリールアミン基を分子内に含有する正孔輸送性高分子層を必要に応じて形成する。

陰極5と発光層4A間には、BAIq等のアルミニウムキノリノラト錯体、バソクプロイン化合物、フェナントロリン化合物やトリアゾール化合物などの正孔阻止層、キノリノール金属錯体やオキサゾール化合物などの電子輸送層、アルカリ金属、アルカリ土類金属のフッ化物や酸化物などの電子注入層を必要に応じて形成する。

陰極としては、Al、Mg、Li、Ca、Cs等の仕事関数の低い金属あるいはその合金からなる電極さらに必要に応じて透明電極が形成される。

#### 【0027】

次に、発光色素の機能について説明する。

発光層4Aに複数の発光色素（材料）が添加分散されていると、短波長側の発光材料の励起エネルギーから長波長側の発光材料へのエネルギー移動を利用して長波長側の発光材料の発光効率を高めることができる。この場合には、短波長側の発光材料の発光スペクトルと長波長側の発光材料の吸収スペクトルの重なりが大きいほどエネルギー移動の効率が高くなる。

#### 【0028】

また、発光母材（主成分）の発光波長が紫外～青領域にあり、発光ドーパント（添加成分

）が赤色色素である場合には、前述のスペクトルの重なりが少なく且つエネルギーギャップが大きすぎるためエネルギーの移動効率は良くない場合が多い。こうした場合には、エネルギー移動を仲介させるような緑からオレンジ領域に発光および吸収スペクトルを有する材料を用いて青から赤へのエネルギー移動の効率を向上させることができる。この仲介をする材料はアシストドーパントとも呼ばれ、この手法はエネルギーアシスト法とも言われる。このアシストドーパントが緑発光材料であれば、赤緑青（RGB）それぞれに発光とエネルギー移動の機能を持たせることが可能である。

#### 【0029】

そこで、カラー画素を構成するサブピクセルが青色用（以下青色画素ともいう）には、青色発光材料を用いる。緑色用のサブピクセル（以下、緑色画素ともいう）には、緑色発光材料に加えて青色発光材料も含有させる。こうすることにより青から緑へのエネルギー移動がさらに向上する。また、赤色用のサブピクセル（以下、赤色画素ともいう）には、赤色発光材料に加えて、緑色および青色発光材料を含有させ、緑色材料にアシストドーパントの機能も持たせる。これにより、短波長側のエネルギーは効率よく赤色材料に移動することになり、赤色材料の効率が向上する。

#### 【0030】

赤緑青（RGB）色それぞれの発光色素が蛍光発光色素である場合、色素を拡散させる母材となる高分子発光材料の発光ピーク波長が紫外から青色の高エネルギー領域にあること、且つ、フェニルカルバゾール基を有する低分子材料が分散してあることが望ましい。青色サブピクセルには青色蛍光発光色素、緑色サブピクセルには青色発光材料を予め分散してあってもよく、後で拡散させてもよい。緑色（G）、赤色（R）の発光色素は拡散させることになる。拡散順序は青色（B）、緑色（G）、赤色（R）の順が好ましい。これは短波長発光材料からのエネルギーを効率よく所定の発光色素へ移動させるためである。

#### 【0031】

母材への青色発光色素の拡散は、効率向上や色純度向上のために行われる。緑色発光部は、青色（B）色素を含む母材へ少なくとも緑色発光色素を拡散して緑色発光色素へのエネルギー移動を容易にして、発光効率のよい緑色発光が得られる緑色発光部とする。赤色発光部は、青色（B）色素を含む母材に緑色（G）色素も含有しており、赤色（R）色素への青色（B）母材からのエネルギー移動を容易にさせる。ここで、緑色（G）色素が存在しないと青色（B）エネルギーが赤色（R）色素へ完全に移動せず青色（B）発光を残したままとなり、極端な場合には青色（B）と赤色（R）の発光により発光が白色系となる。また、赤色（R）色素の濃度管理は他の色素に比べて重要であり、最適な発光効率を得られる濃度にする必要がある。従って、青色（B）色素、緑色（G）色素の拡散が終了した後、赤色（R）色素を拡散することが望ましい。

#### 【0032】

一方、発光色素を全て燐光発光材料から構成するには、一般的に燐光発光材料は可視域での大きな吸収はなく、紫外から青域に吸収が大きいいため、高エネルギー領域で発光する母材の高分子材料とフェニルカルバゾール基を有する低分子材料からのエネルギー移動を利用する。従って、同じサブピクセル内に可視領域で発光する蛍光発光材料が存在していると、紫外から青領域のエネルギーが蛍光発光材料に流れて同時に発光してしまい色度を低下させる原因となるので注意が必要である。

#### 【0033】

以上をまとめると、サブピクセルに含有される発光色素の組合せとしては、下記の図5の示すような組合せが考えられる。

図5は、画素内に拡散する発光色素の組合せ例を示す図である。

同図において、左欄は、組合せの番号を示し、各記号は次のとおりである。Bは青色、Gは緑色、Rは赤色をそれぞれ示し、pは燐光色素を、fは蛍光色素をそれぞれ示す。すなわち、例えば、Bpは青色に発光する燐光色素（青色燐光色素）を示す。

ここで、番号2、番号4、番号8、番号11は、赤色蛍光色素単独で存在しているため発光効率が低下することが考えられる。番号1、番号3、番号5、番号6、番号7、番号9



、番号10、又は番号12が好ましい。

【0034】

以下、各実施例、比較例を説明する。

<第1実施例>

基板1には、厚さ0.7mm、50mm角の無アルカリガラス基板を使用した。この基板1上に、シート抵抗が $20\Omega/\text{cm}^2$ であるインジウムスズ酸化物(ITO)膜(陽極2である)を形成した。次に、ITO膜を形成後、中性洗剤、純水、アセトン、及びIPA中で、順次、それぞれ10分間ずつ超音波洗浄を行った後、酸素プラズマ中で2分間表面処理を行った。

【0035】

この後、ITO膜上に、正孔注入層3Aとして、厚さ60nmのポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルフォネート(PEDT/PSS)(商品名Baytron4083、バイエル社製)層を形成した。

次に、正孔注入層3A上に、スピンコート法により、厚さ70nmの発光層4Aを形成した。発光層4Aは、高分子発光材料であるポリビニルカルバゾール(PVK)中へ低分子発光材料として、4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ビフェニル(CBP)、およびfacトリス(2-フェニルピリジナート)イリジウム(III)をそれぞれPVKに対して30wt%、7wt%分散したものより構成されている。

【0036】

発光層4Aを乾燥後、基板1を真空蒸着装置にセットし、陰極5として厚さ30nmのCa層と、厚さ300nmのAg層を蒸着成膜した。

この後、露点温度-70℃の窒素ガス雰囲気下で、ガラスキャップと紫外線硬化樹脂を用いて、1分間紫外線照射により接着剤を硬化させて、封止して第1実施例の有機EL素子を形成した。

得られた有機EL素子の発光特性を測定したところ、最高輝度電流効率で $19\text{cd}/\text{A}$ であった。

【0037】

<第1比較例>

第1実施例の有機EL素子において、発光層4Aに分散した低分子発光材料のCBPに代えて、2-(4-ビフェニルイル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)を30wt%分散したものをを用いた以外は、第1実施例と同様にして、第1比較例の有機EL素子を得た。得られた有機EL素子の発光特性を測定したところ、最高輝度電流効率は $19\text{cd}/\text{A}$ であった。

【0038】

<第2実施例>

基板1には、厚さ0.7mm、50mm角の無アルカリガラス基板を使用した。この基板1上に、シート抵抗が $20\Omega/\text{cm}^2$ であるインジウムスズ酸化物(ITO)膜(陽極2である)を形成した。次に、ITO膜を形成後、中性洗剤、純水、アセトン、及びIPA中で、順次、それぞれ10分間ずつ超音波洗浄を行った後、酸素プラズマ中で2分間表面処理を行った。

この後、ITO膜上に、正孔注入層3Aとして、厚さ60nmのポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルフォネート(PEDT/PSS)(商品名Baytron4083、バイエル社製)層を形成した。

【0039】

次に、正孔注入層3A上に、スピンコート法により、厚さ70nmの発光層4Aを形成した。発光層4Aは、高分子発光材料であるポリビニルカルバゾール(PVK)中へ低分子発光材料として、4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ビフェニル(CBP)を分散したものである。組成比はPVK:CBP=77wt%:23wt%とした。

一方、厚さ40nmである緑色発光色素facトリス(2-フェニルピリジナート)イリジウム(III)膜(緑色色素膜である)を、厚さ100nmである剥離用Au層を

介して、表面加工済みシリコン基板に形成した。

#### 【0040】

基板1とシリコン基板を、発光層4Aと緑色色素膜とが対向するように配置し、窒素ガス雰囲気中加熱炉で、195℃、10分間加熱し、緑色色素を発光層4Aに拡散した。加熱炉から、取り出し、シリコン基板を基板1から離間した後、基板1を真空蒸着装置にセットし、陰極5として厚さ30nmのCa層と、厚さ300nmのAg層を蒸着成膜した。この後、露点温度-70℃の窒素ガス雰囲気下で、ガラスキャップと紫外線硬化樹脂を用いて封止を行い、第2実施例の有機EL素子を形成した。得られた有機EL素子の陽極2及び陰極5間に通電すると、緑色発光が得られ、100cd/m<sup>2</sup>発光時のピーク波長は520nmであり、電流効率は16cd/A、CIE色度は(0.28, 0.58)であった。

#### 【0041】

##### <第2比較例>

第2実施例において、発光層4Aの組成をPVK:PBD=77wt%:23wt%とした以外は、第2実施例と同様にして、第2比較例の有機EL素子を形成した。陽極2及び陰極5間に通電すると、緑色発光が得られた。100cd/m<sup>2</sup>発光時のピーク波長は520nmであり、電流効率は10cd/A、CIE色度は(0.26, 0.52)であり、波長はほぼ同等であった。

#### 【0042】

このように第1及び第2実施例においては、高効率な発光を得ることができた。第1比較例と対比すると、発光層4Aを構成する母材の高分子発光材料へ添加するキャリア輸送材としては、電子移動度の高いジアゾール系もフェニルカルバゾール系も同様に良好であることが分かる。しかしながら、微細にパターンニングを行う場合の第2比較例と対比すると、緑色色素を高分子材料母材(発光層)に拡散するときの加熱工程を経た場合の両者の特性には差が生じている。電子輸送材それぞれの融点をみると、第2実施例のCBPが281℃、第2比較例のPBDが136℃と大きく異なるために、素子特性に差が生じていることが推定される。すなわちPBDでは融点以上になると母材中で溶融して液体状態となり、表面にブリードしやすくなり、発光層内の電荷輸送バランスが崩れるためと考えられる。

#### 【0043】

次に、以上説明した発光層からなる各色に対応するサブピクセルを高密度に形成する有機EL素子の製造方法を説明する。

##### <第3実施例>

図6は、本発明の有機EL素子に係る第1の色素スタンプの製造工程図である。

図9は、本発明に係る第1の色素スタンプを用いて有機EL素子を製造するための製造工程図である。

色素スタンプは、発光層のサブピクセルに所定の発光色素を拡散させるために、サブピクセルに対応した形状を有する色素層パターンを形成したものである。

#### 【0044】

まず、図6に示す、第1の色素スタンプの製造方法を説明する。

図6の(a)に示すように、例えば3インチシリコンウェハからなる基板11上に、粘度420mPa・sであるノボラック系ポジ型フォトレジストをスピンコート法により塗布して、厚さ20μmのフォトレジスト層12を形成する。このフォトレジスト層12を100℃で120秒間プリベークを行う。

次に、図6の(b)に示すように、所定の形状の部分の露光部が除去されるような開口部13Cを持つように加工されたフォトマスク13Aを用い、光量1000mj/cm<sup>2</sup>で露光する。ここではフォトマスク13Aの開口部13Cのひとつのパターンサイズは10μm×20μm(略サブピクセルのサイズである)である。

#### 【0045】

次に、図6の(c)に示すように、フォトマスク13Aを取り除き、露光されたフォトレ

ジスト層 1 2 の露光部が溶解するアルカリ現像液 2、3% TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) で洗浄し、開口部 1 4 パターンを形成する。開口部 1 4 の底部 (基板 1 1 側) のサイズは、 $10\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$  であり、入り口部 1 4 A のサイズは  $6\mu\text{m} \times 16\mu\text{m}$  であり、開口部 1 4 の側面は逆テーパ形状をしている。これは、露光及び現像条件を選ぶことにより、逆テーパ形状とすることができる。

#### 【0046】

なお、現像後逆テーパ形状が得られるフォトレジスト (感光性樹脂材料) としてはネガ型、ポジ型のいずれでもよいが、ネガ型であれば露光時に光吸収量の差を持たせること、ポジ型であれば現像時に樹脂層の樹脂表面付近と基板表面付近との溶解性の差を利用して基板表面付近をより溶解させて逆テーパ形状を作製することが必要である。比較的厚膜が形成でき、パターン形状のエッジ部も先鋭であることからノボラック系のポジ型感光性樹脂を用いることが望ましい。

#### 【0047】

次に、図 6 の (d) に示すように、厚さ  $100\text{nm}$  の Au からなる剥離層 (図示しない) と、厚さ  $40\text{nm}$  である例えばクマリン 6 からなる色素層 1 5 を、蒸着法により順次形成する。

次に、図 6 の (e) に示すように、例えば粘着テープを用いてフォトレジスト層 1 2 上の色素層 1 5 を除去して、所定形状の開口部 1 4 内の基板 1 1 上に色素層 1 5 を形成した第 1 の色素スタンプ 2 0 A を得る。

#### 【0048】

次に、第 3 実施例の有機 EL 素子の製造方法を説明する。

まず、図 9 の (a) に示すように、透明基板 2 1 上に所定形状の画素電極 2 2 と正孔注入層 2 3 及び発光層 2 4 を順次形成する。正孔注入層 2 3 は、厚さ  $60\text{nm}$  の PEDT/PSS からなる。発光層 2 4 は厚さ  $80\text{nm}$  である電子輸送材料 PBD を 30 wt % 分散したポリビニルカルバゾールからなる。

#### 【0049】

次に、図 9 の (b) に示すように、先に図 6 の (a) から (e) で説明した第 1 の色素スタンプにおいて、緑色の色素層 1 5 G を開口部 1 4 G の基板 1 1 上に形成した緑用の第 1 の色素スタンプ 2 0 A G を、発光層 2 4 と色素層 1 5 G を対向させて、形成されるべき RGB サブピクセルパターンに対応するように精度良く位置合わせる。その後、基板 2 1 に対して基板 1 1 を均一に加圧して、発光層 2 4 とフォトレジスト層 1 2 を密着させる。

次に、図 9 の (c) に示すように、窒素置換オープン中にて  $120^\circ\text{C}$ 、10 分間加熱を行ない、色素層 1 5 G を発光層 2 4 側に移行、拡散させる。これにより、緑色発光のサブピクセル (発光層) 2 4 G が形成される。

#### 【0050】

次に、図 9 の (d) に示すように、緑用の第 1 の色素スタンプ 2 0 A G を取り外し、赤色の色素層 1 5 R を開口部 1 4 R の基板 1 1 上に形成した赤用の第 1 の色素スタンプ 2 0 A R を、形成されるべき RGB パターンに対応するように精度良く対向させる。基板 2 1 に対して基板 1 1 を均一に加圧して、発光層 2 4 とフォトレジスト層 1 2 を密着させる。

次に、図 9 の (e) に示すように、窒素置換オープン中にて  $120^\circ\text{C}$ 、10 分間加熱を行ない、色素層 1 5 R を発光層 2 4 側に移行、拡散させる。これにより、赤色発光のサブピクセル (発光層) 2 4 R が形成される。

次に、図 9 の (f) に示すように、赤用の第 1 の色素スタンプ 2 0 A R を取り外し、発光層 2 4 上に、電子注入/輸送/正孔素子層 2 5、所定形状の極薄膜の金属電極 2 6 及び透明電極 2 7 を形成して、有機 EL 素子 3 0 を得る。

#### 【0051】

ここで、色素層として緑色と赤色について、拡散した場合について説明したが、これは、色素を拡散させる発光層 2 4 を形成する発光材料の発光が B であり、発光ピーク波長が  $400\text{nm}$  以上  $500\text{nm}$  以下である場合に適用される。このときは、拡散する色素は R および G の 2 種類でよい。これよりも短波長で発光する場合には B 発光色素も拡散させる必

要がある。

#### 【0052】

上述の色素の拡散において、開口部14G、14Rの側壁の形状が、基板11に対して逆テーパになっており、色素スタンプ20AG、20ARを発光層24上に配置すると、発光層24に対して順テーパになっている。従って、側壁に付着した色素の拡散時における離脱を抑制でき、色素の濃度を制御しやすくなる。また、発光層24と接触するフォトレジスト12のエッジが鋭くなっており、密着性を良好なものとするので、この部分での色素のにじみを抑制することができる。すなわち、境界端部で極めて先鋭に拡散可能となる。よって、発光層24の微細なサブピクセルパターンを容易に形成することが出来る。

10

#### 【0053】

##### <第4実施例>

図7は、本発明の有機EL素子に係る第2の色素スタンプの製造工程図である。

図10は、本発明に係る第2の色素スタンプを用いて有機EL素子を製造するための製造工程図である。

まず、図7に示す、第2の色素スタンプの製造方法を説明する。

図7の(a)に示すように、例えば3インチシリコンウェハからなる基板11上に、粘度420mPa・sであるノボラック系ポジ型フォトレジストをスピンコート法により塗布して、厚さ20μmのフォトレジスト層12を形成する。このフォトレジスト層12を100℃で120秒間プリベークを行う。

20

#### 【0054】

次に、図7の(b)に示すように、所定の形状の部分の露光部が除去されるような開口部13Dを持つように加工されたフォトマスク13Bを用い、光量1000mj/cm<sup>2</sup>で露光する。ここではフォトマスク13Bのひとつのパターンサイズは10μm×20μm(略サブピクセルのサイズである)であった。

次に、図7の(c)に示すように、フォトマスク13Bを取り除き、露光されたフォトレジスト層12の露光部が溶解するアルカリ現像液2.3%TMAHで洗浄し、逆テーパパターン16を形成する。逆テーパパターン16の底面(基板11側)のサイズは、6μm×16μmであり、上面のサイズは10μm×20μmである。逆テーパパターン16の側面は逆テーパ形状をしている。

30

#### 【0055】

次に、図7の(d)に示すように、厚さ100nmのAuからなる剥離層(図示しない)と、厚さ40nmである例えばクマリン6からなる色素層15を、蒸着法により順次形成して、第2の色素スタンプ20Bを得る。

次に、第4実施例の有機EL素子の製造方法を説明する。

まず、図10の(a)に示すように、透明基板21上に所定形状の画素電極22と正孔注入層23及び発光層24を順次形成する。

次に、図10の(b)に示すように、先に図7の(a)から(d)で説明した第2の色素スタンプ20Bにおいて、緑色の色素層15Gが基板11上に形成した逆テーパパターン上に形成してある緑色用の第2の色素スタンプ20BGを、色素層15Gと発光層24とを対向させて、形成されるべきRGBサブピクセルパターンに対応するように、精度良く位置あわせをする。その後、基板21に対して基板11を均一に加圧して、発光層24に色素層15Gを密着させる。

40

#### 【0056】

次に、図10の(c)に示すように、窒素置換オープン中にて所定の温度時間の間、加熱を行ない、色素層15Gを発光層24中に拡散させる。このとき、基板11上の色素層14G蒸発しない条件にする。これにより、緑色発光のサブピクセル(発光層)24Gが形成される。

次に、図10の(d)に示すように、緑用の第2の色素スタンプ20BGを取り外し、赤色の色素層15Rを基板11上に形成した逆テーパパターン上に形成した赤用の第2の

50

色素スタンプ20BRを、形成されるべきRGBパターンに対応するように、精度良く対向させる。基板21に対して基板11を均一に加圧して、発光層24と色素層15Rを密着させる。

【0057】

次に、図10の(e)に示すように、窒素置換オープン中にて所定温度で所定時間の間加熱を行い、色素層15Rを発光層24側に拡散させる。このとき、基板11上の色素層15Rが蒸発しない条件にする。これにより、赤色発光のサブピクセル(発光層)24Rが形成される。

次に、図10の(f)に示すように、赤用の第2の色素スタンプ20BRを取り外した後、発光層24上に、電子注入/輸送/正孔素子層25、所定形状の極薄膜の金属電極26 10及び透明電極27を形成して、有機EL素子30を得る。

ここで、色素層は逆テーパーパターン上に形成されているので、境界部でのダレが少なく、従って、これを用いて発光層に色素を拡散したとき、境界部でのにじみが少なくなる。発光層の微細なサブピクセルパターンを容易に形成することが出来る。

【0058】

<第5実施例>

図8は、本発明の有機EL素子に係る第3の色素スタンプの製造工程図である。

図11は、本発明に係る第3の色素スタンプを用いて有機EL素子を製造するための製造工程図である。

まず、図8に示す、第3の色素スタンプの製造方法を説明する。

始めに、図8の(a)に示すように、クマリン6色素を予め1~5wt%程度溶解させたフォトレジストをシリコン基板11上に、スピンコート法により塗布して、厚さ20 $\mu$ mの色素含有フォトレジスト層17を形成する。このフォトレジスト層17を所定の温度、時間の間プリベークを行う。

【0059】

次に、図8の(b)に示すように、所定の形状の部分の露光部が除去されるような開口部13Dを持つように加工されたフォトマスク13Bを用い、所定時間フォトレジスト層17を露光する。ここではフォトマスク13Bのひとつのパターンサイズは10 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ m(略サブピクセルのサイズである)であった。

次に、図8の(c)に示すように、フォトマスク13Bを取り除き、露光されたフォトレジスト層17の露光部が溶解する所定のアルカリ現像液2.3%TMAHで洗浄し、色素含有逆テーパーパターン18を形成する。色素含有逆テーパーパターン18の底面(基板11側)のサイズは、6 $\mu$ m $\times$ 16 $\mu$ mであり、上面のサイズは10 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mである。色素含有逆テーパーパターン18の側面は逆テーパー形状をしている。これにより、第3の色素スタンプ20Cが得られる。

【0060】

これは、上述した第2の色素スタンプにおいて、色素層15に代えて、色素含有逆テーパーパターン18としたものであり、発光層24への色素拡散の機能は同様である。

この第3の色素パターン20Cを用いる有機EL素子の製造工程は、図11に示されるが、第3の色素スタンプの作用は、第2の色素スタンプと同様であるので、その説明を省略 40する。

得られる有機EL素子30において、色素は色素含有逆テーパーパターン上に形成されているので、境界部でのダレが少なく、従って、これを用いて発光層に色素を拡散したとき、境界部でのにじみが少なくなる。発光層の微細なサブピクセルパターンを容易に形成することが出来る。

なお、図12に、このようにして形成された有機EL素子30の断面構成を示す。

【0061】

以上、フォトレジスト層12に形成した開口部14、逆テーパーパターン16及び色素含有逆テーパーパターン18の形状については、10 $\mu$ m $\times$ 20 $\mu$ mの矩形形状として説明したが、これらの形状はストライプ状、あるいは短冊状が望ましく、短冊状の場合は直線 50

状あるいは階段状とし、この後色素を画素電極上に移行拡散させるために、サブピクセルの面積と略同等面積としておく。各色用には上記開口部等の位置がサブピクセル1ピッチ分異なるフォトマスクを用意しておけばよい。

なお、用いる色素としては、加熱に安定で、蒸着による薄膜形成が可能で、蛍光あるいはリン光を有する赤緑青色（RGB）を発色するものであれば使用できる。

#### 【0062】

赤色（R）色素としては、ポルフィリン化合物、クロリン化合物、ペリレン化合物、ジシアノピラン化合物、スクアリリウム化合物、ジスチリル化合物、ユーロリジン化合物、クマリン化合物等を用いることができる。

また、緑色（G）色素としては、クマリン化合物、キナクリドン化合物、キノリノール金属錯体化合物等を用いることができる。

また、青色（B）色素としては、ジスチリルアリアル化合物、ジアリアルアミン化合物、トリアリアルアミン化合物、テトラフェニルブタジエン、ペリレン等の既存の蛍光色素を用いることができる。

また、IrやPtを中心金属としリガンドを配した金属錯体のような各RGB発光色のリン光色素も用いることができる。

#### 【0063】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子は、請求項1記載によれば、発光層を高分子発光材料と、前記高分子発光材料の第1の発光波長とは異なる第2の発光波長を有するフェニルカルバゾール基を含有する第1の低分子発光材料と、前記第1及び第2の発光波長より長波長である第3の発光波長を有する第2の低分子発光材料とから構成したことにより、発光効率が良好であると共に耐久性の優れた、製造の容易な発光層を有する有機エレクトロルミネセンス素子を提供できるという効果がある。

また、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法は、請求項2記載によれば、第1の基板上に逆テーパーパターンを有するフォトレジスト層を形成する工程と、前記逆テーパー状パターンから露出した前記第1の基板上に色素部を形成する工程と、第2の基板上に画素電極、発光層を順次形成する工程と、前記フォトレジスト層側を前記発光層側に対向させて、前記第1の基板を前記第2の基板上に載置した後、密着する工程と、密着した前記第1の基板及び前記第2の基板を加熱して、前記画素電極に対応する前記発光層中に前記色素部を拡散して、色素層を形成する工程と、前記第1の基板を前記第2の基板上から離間させた後、前記色素層上に共通電極を形成する工程と、からなることにより、発光層の微細な画素パターンを生産性良く形成できる有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法を提供できるという効果がある。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の有機EL素子の一実施例の基本構成を示す概略断面図である。

【図2】 有機EL素子の基本構成を示す概略断面図である。

【図3】 N-フェニルカルバゾール基を含有する低分子材料の一例の化学構造式である。

【図4】 金属有機錯体からなる色素の化学構造式である。

【図5】 画素内に拡散する発光色素の組合せ例を示す図である。

【図6】 本発明の有機EL素子に係る第1の色素スタンプの製造工程図である。

【図7】 本発明の有機EL素子に係る第2の色素スタンプの製造工程図である。

【図8】 本発明の有機EL素子に係る第3の色素スタンプの製造工程図である。

【図9】 本発明に係る第1の色素スタンプを用いて有機EL素子を製造するための製造工程図である。

【図10】 本発明に係る第2の色素スタンプを用いて有機EL素子を製造するための製造工程図である。

【図11】 本発明に係る第3の色素スタンプを用いて有機EL素子を製造するための製造工程図である。

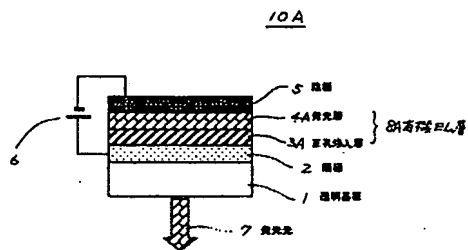
【図12】 本発明の有機EL素子の構成例を示す断面図である。

## 【符号の説明】

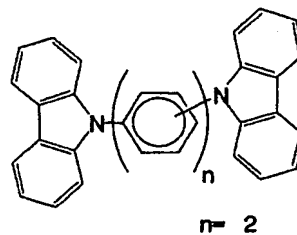
1…透明基板、2…陽極、3…正孔輸送層、4, 4A…発光層、5…陰極、6…電源、7…発光光、8, 8A…有機EL層、10, 10A…有機EL素子、11…基板、12…フ  
 ォトレジスト層、13A, 13B…フォトマスク、13C…開口部、14, 14G, 14  
 R…開口部、15, 15G, 15R…色素層、16, 16G, 16R…逆テーパパターン、17…色素含有フォトレジスト、18, 18G, 18R…色素含有逆テーパパターン、20A, 20AG, 20AR, 20B, 20BG, 20BR, 20C, 20CG, 2  
 0CR…色素スタンプ、21…透明基板、22…画素電極、23…正孔注入層、24, 2  
 4G, 24R…発光層、25…電子注入／電子輸送／正孔阻止層、26…極薄膜金属電極、27…透明電極、30…有機EL素子。

10

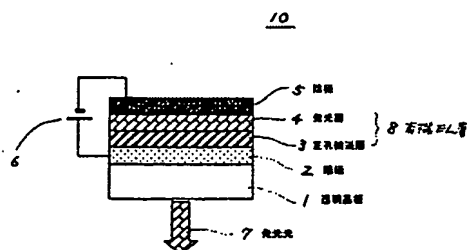
【図1】



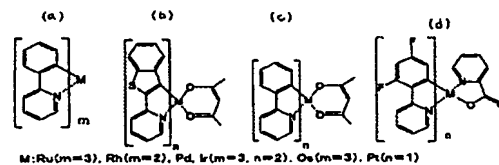
【図3】



【図2】



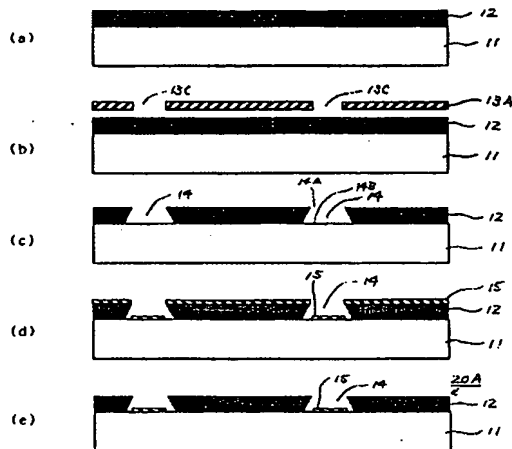
【図4】



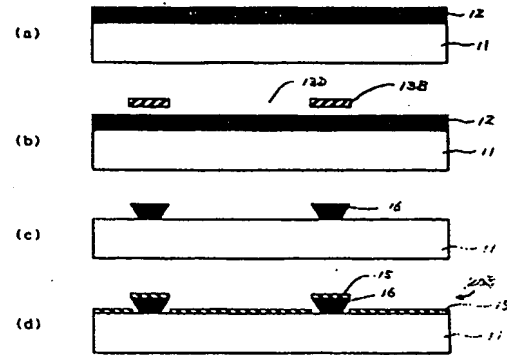
【図 5】

	第1層	第2層	第3層
1	Bp	Gp	Rp
2	Bp	Gp	Ri
3	Bp	Gp	Ge/Ri
4	Bp	Bp/Gi	Ri
5	Bp	Bp/Gi	Gi/Ri
6	Bp	Bp/Gi	Bp/Gi/Ri
7	Bi	Gp	Rp
8	Bi	Gp	Ri
9	Bi	Gp	Ge/Ri
10	Bi	Bi/Gi	Rp
11	Bi	Bi/Gi	Ri
12	Bi	Bi/Gi	Bi/Gi/Ri

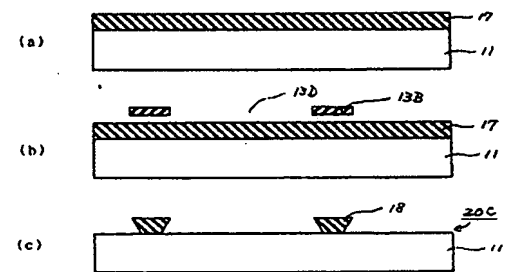
【図 6】



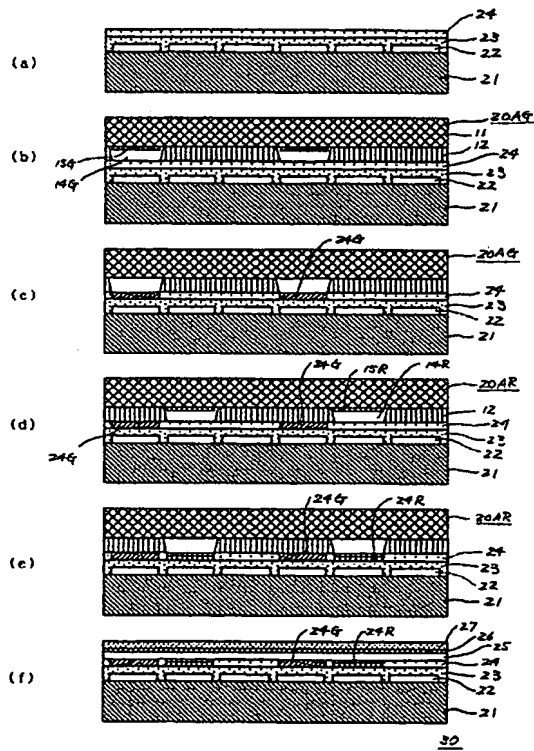
【図 7】



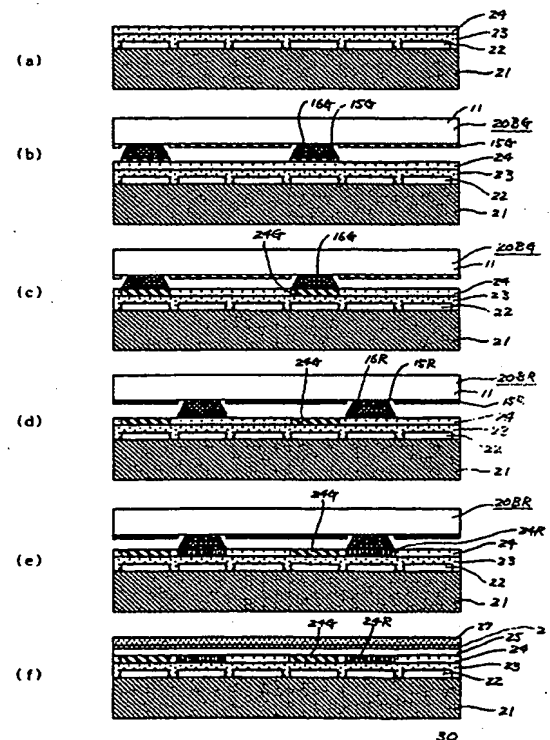
【図 8】



【図 9】

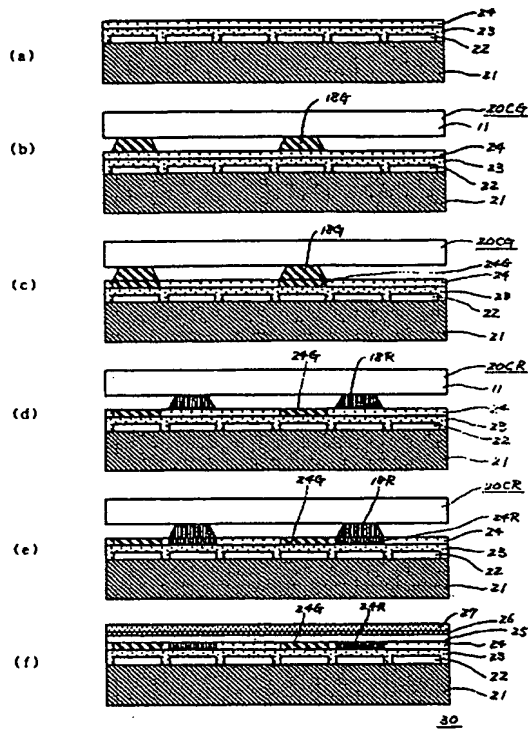


【図 10】





【図 11】



【図 12】

